

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-031315

(43)Date of publication of application : 13.02.1986

---

(51)Int.Cl.

C01F 7/02

C01F 7/44

---

(21)Application number : 59-150685

(71)Applicant : MITSUI ALUM KOGYO KK

(22)Date of filing : 20.07.1984

(72)Inventor : SETO HIDEAKI

URYU HIROMI

TOKUICHI HIROYUKI

AMITANI YOSHIBUMI

---

### (54) PRODUCTION OF ALUMINA BALLOON

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a uniform alumina balloon having excellent heat insulating property and strength and high purity with good yield by coating a specific mixture around the combustible nucleus then subjecting the same to combustion by heating and sintering.

**CONSTITUTION:** An aq. slurry or org. solvent slurry contg. the  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and/or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of  $\leq 50\mu\text{m}$  obtd. by a Bayer process, org. binder (e.g.: PVA) and Al inorg. binder (e.g.: polyaluminum chloride) is sprayed around the combustible nucleus (e.g.: activated carbon grain) and is coated thereon by using a pan coater, etc. by which the granular material is obtd. Said material is then heated to  $200\text{W } 700^\circ \text{C}$  to burn away the above-described combustible nucleus and to obtain the hollow alumina body and thereafter the temp. is increased to  $1,300\text{W } 1,800^\circ \text{C}$  which is the sintering temp. of alumina. The alumina balloon having 0.05 W several 10mm diameter is thus obtd.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-31315

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月13日

C 01 F 7/02  
7/44

7508-4G  
7508-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アルミナバルーンの製造方法

⑯ 特 願 昭59-150685

⑰ 出 願 昭59(1984)7月20日

⑱ 発 明 者	瀬 戸	英 昭	北九州市若松区畑谷町13-4
⑱ 発 明 者	瓜 生	博 美	北九州市若松区畑谷町2-3
⑱ 発 明 者	徳 一	博 之	北九州市若松区響南町7-3
⑱ 発 明 者	網 谷	義 文	北九州市若松区響南町7-3
⑲ 出 願 人	三井アルミニウム工業株式会社		東京都中央区日本橋室町2丁目1番地1
⑳ 代 理 人	弁理士 浅 村	皓	外3名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナバルーンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 有機バインダー及びアルミニウム系無機バインダーをアルミナ及び／又は水酸化アルミニウムに加えた後、得られた混合物を可燃性の核の回りに被覆し、次いで可燃性の核が燃焼し得る温度に加熱して可燃性の核を燃焼させた後、アルミナが焼結し得る温度に加熱してアルミナを焼結させることを特徴とするアルミナバルーンの製造方法。

(2) アルミナ及び水酸化アルミニウムの粒径が50 $\mu$ 以下である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 前記の粒径が20 $\mu$ 以下である特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 可燃性の核が燃焼し得る温度が200～700℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(5) アルミナが焼結し得る温度が1300～

1800℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(6) 有機バインダーがポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デキストリン、アラビアゴム、アルギン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ニカワ及びゼラチンからなる群から選択される特許請求の範囲第1項記載の方法。

(7) アルミニウム系無機バインダーがオキシ塩化アルミニウム、リン酸アルミニウム、アルミニウムホルムアセテート、アルミナゾル、磷酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム及びアルミニウムヒドロキシクロライドからなる群から選択される特許請求の範囲第1項記載の方法。

(8) 可燃性の核が、石炭を粉砕した塊状物；市販の活性炭粒；使用済みの活性炭粒；穀物の粒状物；石炭粉、粉状活性炭、使用済み粉状活性炭、でん粉、又ははつたい粉をバインダーの存在下で造粒したもの；及び発泡性プラスチックからなる群から選択される特許請求の範囲第1項記載の方

法。

(9) 有機バインダー及びアルミニウム系無機バインダーとアルミナ及び／又は水酸化アルミニウムとを含む混合物を水性スラリー又は有機溶媒スラリーとして可燃性の核の回りに被覆する特許請求の範囲第1項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 技術分野

本発明はアルミナバルーンの製造方法に関する。

#### 背景技術

断熱性耐火材、不燃性充填材、濾過材、触媒担体、漁業用浮き等の用途を有するアルミナバルーンは、原料であるアルミナを電気炉で熔融したのち電気炉より流出させ、その流出熔融液(溶湯)に向つて高圧ガスを吹き付け、液を中空状小球として飛散させる、いわゆる熔融吹付法により通常製造されている(化学技術誌MOL昭和56年6月号第26頁参照)。この熔融吹付法は、99%以上のアルミナからなる高純度アルミナバルーンが得られるという利点を有するが、他方(イ)原

料の熔融、熔融液への高圧ガスの吹き付けなどに多大なエネルギーを要する、(ロ)熔融アルミナの粘度、表面張力および高圧空気の風圧などの条件が、得られるアルミナバルーンの特性に大きな影響を与え、これらの条件の最適化が容易でない、(ハ)篩で粗大粒と微粉を取り除く工程、取扱中に混入した鉄粉や、バルーンに付着した鉄を除くため強力な電磁石除鉄装置を通し除鉄する工程、半球状、片状などの破球を選球機により一定比率以下に取除く工程が必要であり操作が煩雑であるなどの欠点を有する。

#### 発明の目的

本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を改良し、製造操作面および製品の品質面において利点を有するアルミナバルーンの製造方法を提供することにある。

#### 発明の要約

本発明のアルミナバルーンの製造方法は、有機バインダー及びアルミニウム系無機バインダーをアルミナ及び／又は水酸化アルミニウムに加えた

後、得られた混合物を可燃性の核の回りに被覆し、次いで可燃性の核が燃焼し得る温度に加熱して可燃性の核を燃焼させた後、アルミナが焼結し得る温度に加熱してアルミナを焼結させることを特徴とする。

#### 発明を実施するために好ましい態様

本発明の方法において原料物質として用いられるものはアルミナである。このアルミナとしてはバイヤー法で得た水酸化アルミニウムを例えば1250℃の温度で焼成して得られるものが好ましく用いられる。後述するように可燃性の核の燃焼後、アルミナの焼結前における薄いアルミナ皮膜は崩壊しやすいので、この崩壊を可及的に防止するために、原料アルミナの粒径は小さいもの程好ましい。望ましい粒径は50μ以下、特に望ましい粒径は20μ以下である。水酸化アルミニウムは本発明の方法において採用される加熱条件(可燃性の核の燃焼条件およびアルミナの焼結条件)下でアルミナに転化されるので、前記アルミナとともにまたは前記アルミナの代りに水酸化ア

ルミニウムを用いることもできる。

本発明においては、アルミナ及び／又は水酸化アルミニウムに添加混合されるバインダーとしては、有機バインダーとアルミニウム系無機バインダーの両者を同時に使用する必要がある。その理由は、有機バインダーは加熱処理前の造粒物の機械的強度を高め、加熱処理前において造粒物が衝撃などにより欠損、破壊するのを防止する働きをするものであり、またアルミニウム系無機バインダーは、加熱処理により可燃性の核が燃焼除去された後、アルミナが焼結される前の温度(通常300~1000℃)においてアルミナの薄い皮膜が崩壊するのを防止する働きをするものであり、これらのうちの1つが存在しない場合には、下記のような欠点が生ずるからである。

(i) 有機バインダーのみの使用では、前述の如く加熱処理前の造粒物の機械的強度は維持されるが、有機バインダーは可燃性の核の燃焼と同時に燃焼してしまうので、可燃性の核の燃焼後、アルミナ焼結前の薄いア

ルミナ皮膜の崩壊を防止できない。

- (ii) アルミニウム系無機バインダーは有機バインダーと比べ接着性に劣るので、アルミニウム系無機バインダーのみの使用では加熱処理前の造粒物の機械的強度を、有機バインダーのみの使用の場合と比べて高めることができないから、加熱前において造粒物の欠損、破壊が生じやすい。

すなわち本発明における有機バインダーとアルミニウム系無機バインダーとの併用は、それぞれを単独で使用した場合の欠点を巧みに解消するものである。

有機バインダーとしてはポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デキストリン、アラビアゴム、アルギン酸塩(特にナトリウム塩)、リグニンスルホン酸塩(特にナトリウム塩)、ニカワ、ゼラチンなどが挙げられる。これらの有機バインダーの2種以上を併用してもよい。

アルミニウム系無機バインダーとしてはオキシ

塩化アルミニウム、リン酸アルミニウム、アルミニウムホルムアセテート、アルミナソル、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アルミニウムヒドロキシクロライドなどを用いるのが好ましい。アルミニウム系無機バインダーを用いる本発明によれば、これらアルミニウム系無機バインダーは本発明の方法におけるアルミナ焼結条件下で分解しアルミナに転化されるので、得られたアルミナバルーンに不純物が混入するのが防止され、高純度(例えばアルミナ99%以上)のアルミナバルーンが得られるという利点がある。これらのアルミニウム系無機バインダーの2種以上を併用してもよい。

有機バインダー及びアルミニウム系無機バインダーとアルミナ及び/又は水酸化アルミニウムとの可燃性の核の回りへの被覆は、両バインダーと原料(アルミナ及び/又は水酸化アルミニウム)とを含む水性スラリー又は有機溶媒スラリーをスプレーする方法や両バインダーを含む水溶液又は有機溶媒溶液をスプレーしながら原料粉末をまぶ

す方法により行なわれる。また両バインダーと原料とを乾式混合し、得られた混合物を別途水をスプレーしながら可燃性の核の回りにまぶしても良い。

コーティング装置としては、流動層コーティング装置、パンコーター、遠心流動型造粒機(CFコーター)、攪拌混合型造粒機などが、所望するアルミナバルーンの大きさやコーティング方法の程度に応じて選択される。

可燃性の核としては球状又は塊状のものが好ましく、その例として、石炭をハンマーミルがごとき粉砕機で粉砕した塊状物；市販の活性炭粒；使用済みの活性炭粒；アワ、ヒエなどの穀物の粒状物；石炭粉、粉状活性炭、使用済み粉状活性炭、でん粉、はつたい粉などを適当なバインダーの存在下で造粒機で造粒したもの；発泡性プラスチックなどが挙げられる。可燃性の核の造粒は攪拌混合型造粒機、パン型転動造粒機、押し出し型造粒機、球形整粒機などを用い、必要に応じて水やポリビニルアルコール、ニカワなどのバインダーを

使用することができる。

本発明によれば可燃性の核に、有機バインダー及びアルミニウム系無機バインダーと原料(アルミナ及び/又は水酸化アルミニウム)とを被覆して得た粒状物を先ず可燃性の核が燃焼する温度に加熱して可燃性の核を燃焼除去する。可燃性の核の燃焼温度は可燃性の核の種類により変動するが、通常は、200~700℃である。

可燃性の核を燃焼した後、得られたアルミナ中空体を更に温度を上昇させてアルミナの焼結温度(通常1300~1800℃)でアルミナを焼結させて最終製品であるアルミナバルーンを得る。

前述の如く可燃性の核が燃焼除去された後得られた中空体のアルミナ皮膜は薄く、アルミナが焼結する前の300~1000℃の温度範囲において非常に脆く崩壊しやすいものであるが、本発明によれば前記のアルミナ皮膜にアルミニウム系無機バインダーが含まれているので、前記温度範囲におけるアルミナ被膜の欠損、崩壊が防止される。

前記の可燃性の核の燃焼およびアルミナの焼結

は通常のトンネルキルン、ロータリーキルン、シャトルキルンなどの装置を用いて行なわれる。可燃性の核の燃焼とアルミナの焼結とを同一の装置で行なつても良く、異なる装置で行なつても良い。

本発明の方法により得られるアルミナバルーンの内径は可燃性の核の大きさを変えることにより任意に調整し得るが、通常は0.05～数10

μである。またアルミナバルーンの高比重はアルミナ皮膜の厚さをコントロールすることにより制御することができる。

以下実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

バイヤー法で得た水酸化アルミニウムを1250℃で焼成したアルミナに1重量%（アルミナを基準とする。以下同様）のポリビニルアルコールと5重量%のポリ塩化アルミニウムと40重量%の水を添加し、ナイロンライニングしたボールミルで48時間湿式粉碎したスラリーをスプ

ムを添加しこれをボールミルで48時間粉碎した。

マルメライザーに熱風機をつけた装置を用いてこの混合粉碎品を水をスプレーしながら5

μのポリスチレンビーズにコーティングした。このコーティング粒を実施例1と同様の方法で焼成した。

その結果、歩留り90%で3 μの均一な大きさの高純度アルミナバルーンを得た。

#### 比較例 2

硫酸アルミニウムを添加しなかつた以外は同一の材料を用いて実施例2を繰り返した。500℃で中間焼成したものは非常に脆く、次いでロータリーキルンで焼成した時全てが崩壊し良好なアルミナバルーンは得られなかつた。

#### 実施例 3

実施例1で用いたアルミナをボールミルで48時間粉碎して得た0.5 μのアルミナ微粉末に1.0重量%のアラビアゴムと5.0重量%のオキシ塩化アルミニウムを添加、混合した。マルメライザーに熱風機を付帯させた装置を用いて水を

レーしながら0.5 μの活性炭粒にバンコターを用いてコーティングした。

このコーティング粒をトンネルキルンで500℃、4時間加熱し、活性炭粒を焼失させた。

これをさらにロータリーキルンで1700℃に加熱し0.5 μの均一な大きさのアルミナバルーンを得た。

中間焼成さらに高温焼成において歩留り95%で高純度（アルミナ95%以上）のアルミナバルーンを得た。

#### 比較例 1

ポリ塩化アルミニウムを添加しなかつた以外は同一の材料を用いて実施例1を繰り返した。500℃で中間焼成したものは非常に脆く、次いでロータリーキルンで焼成した時、良好なアルミナバルーンが得られたが歩留りはわずか5%であつた。

#### 実施例 2

実施例1で用いたアルミナに2重量%のアルギン酸ナトリウム粉末と5重量%の硫酸アルミニウ

ムを添加しこれをボールミルで48時間粉碎した。スプレーしながら混合物を2 μのアワ（穀物粒状物）にコーティングした。このコーティング粒を実施例1と同様の方法で焼成した。

その結果、歩留り90%で1 μの高純度アルミナバルーンを得た。

#### 実施例 4

実施例3で用いたアルミナ微粉末に1.0重量%のデキストリンと5.0重量%のアルミニウムホルムアセートを添加、混合し実施例3と同様の方法で4 μ中の使用済み球状活性炭にコーティングした。

このコーティング粒を実施例1と同様の方法で焼成した。その結果歩留り90%で3 μ中の均一な大きさの高純度アルミナバルーンを得た。

#### 発明の効果

本発明によれば有機バインダーとアルミニウム系無機バインダーとが併用されているので、可燃性の核の回りに被覆されたアルミナ及び／又は水酸化アルミニウムの皮膜が加熱処理前に欠損、破壊することがなく、また可燃性の核の燃焼後、ア

ルミナ皮膜の焼結前においてアルミナ皮膜が崩壊することがない。従つて高耐熱性、高強度などの種々の特性を有する均一なアルミナバルーンを高い回収率（歩留り）で得ることができる。また無環境バインダーとして用いられたアルミニウム系バインダーは本発明の加熱条件下にアルミナに添加されるので得られるアルミナバルーンが高純度であるという利点を有する。

代理人 浅 村 昭